

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-055637

(43)Date of publication of application : 27.02.1996

(51)Int.Cl. H01M 10/38
H01M 10/40

(21)Application number : 06-212041 (71)Applicant : JAPAN STORAGE
BATTERY CO LTD

(22)Date of filing : 11.08.1994 (72)Inventor : YOSHIDA HIROAKI

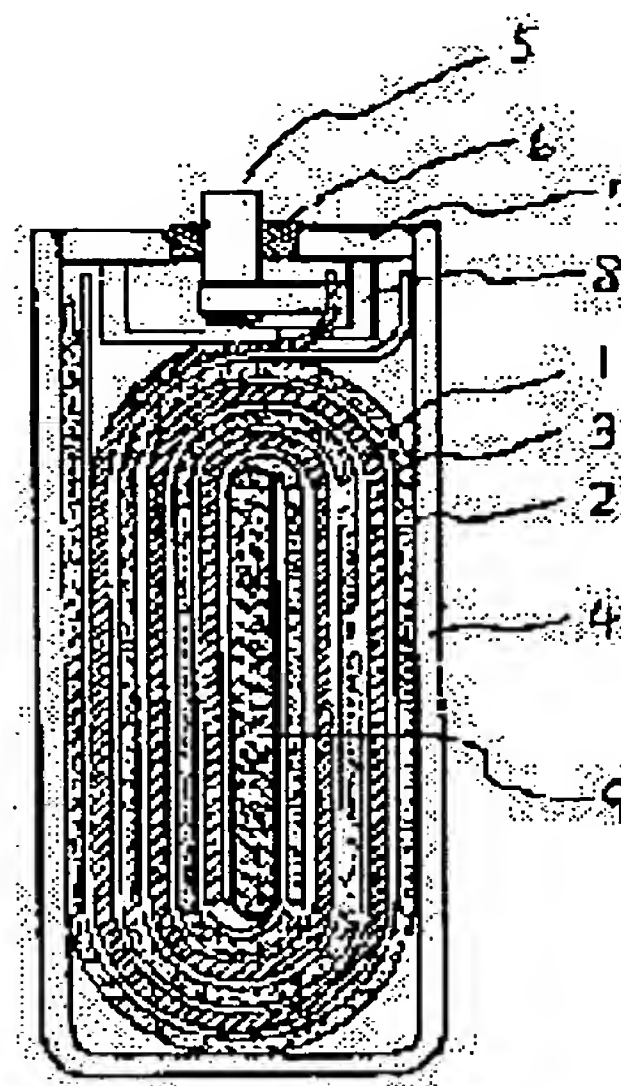
(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTIC SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To decrease internal resistance and prevent the swelling of a battery attendant on charge/discharge cycles by forming the central part of an oval spiral electrode group out of an electrolyte resistant, elastic body.

CONSTITUTION: An electrode group is formed by ellipsoidally, spirally winding a negative electrode 2 made of a material capable of absorbing/desorbing lithium and a positive electrode 1 through a separator 3. An electrolyte resistant, elastic, open-cell polyethylene foam 9 is inserted into the hollow part of the electrode group formed by drawing out a winding core, then the electrode group is inserted into a battery case 4. Since the elastic body prevents the warping of the electrode

group to the hollow part, internal resistance is decreased, and the swelling of the electrodes 1, 2 attendant on the advance of charge/discharge cycles is absorbed to prevent the swelling of a battery.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 21.11.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 28.01.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection] 2003-03099

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection] 27.02.2003

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-55637

(43)公開日 平成8年(1996)2月27日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 10/38				
10/40	Z			

審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平6-212041

(22)出願日 平成6年(1994)8月11日

(71)出願人 000004282

日本電池株式会社

京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町
1番地

(72)発明者 吉田 浩明

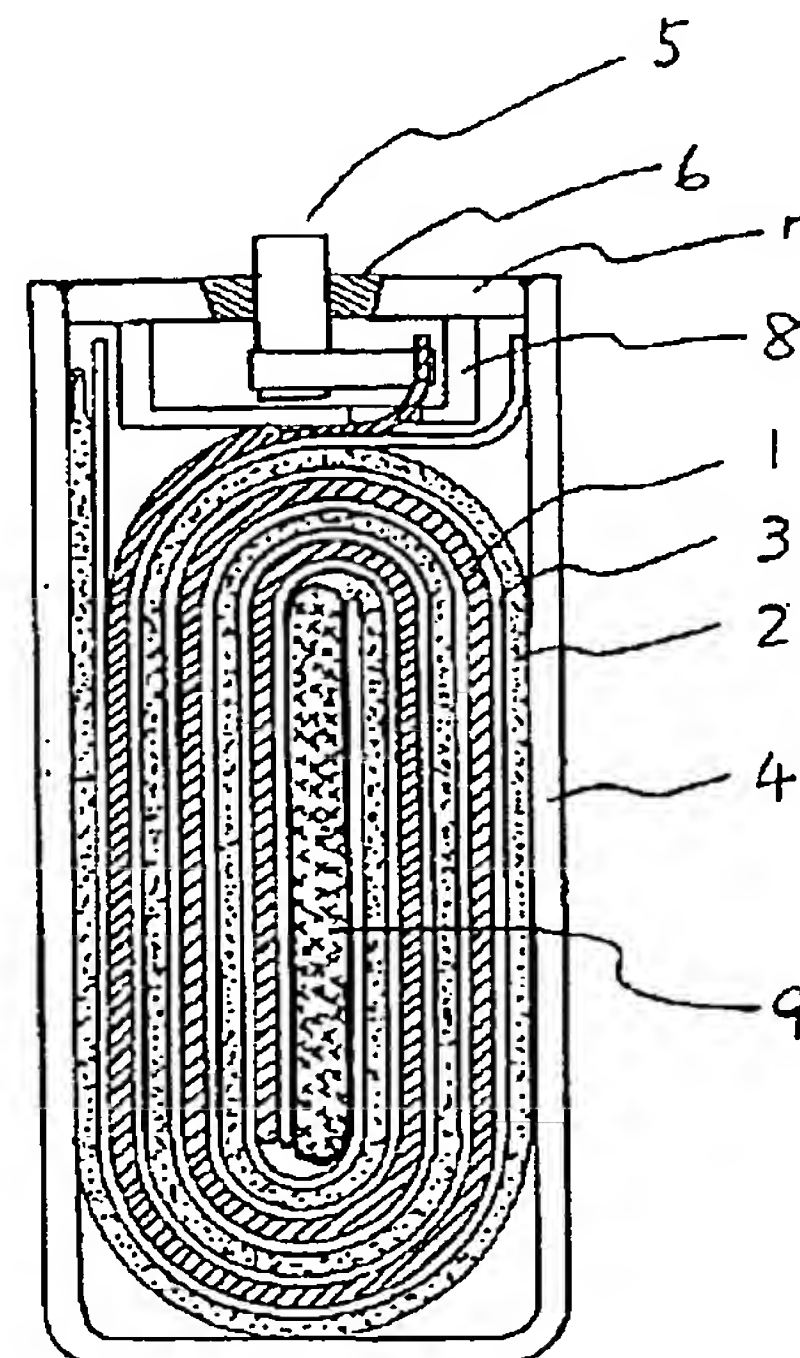
京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地
日本電池株式会社内

(54)【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57)【要約】

【目的】内部抵抗が低くかつ充放電サイクルの進行にともなう電池の膨れのない非水電解液二次電池を提供する。

【構成】リチウムを吸蔵放出する物質からなる負極と、正極と、セパレータとを長円渦巻状に巻回してなる電極群を電池ケースに収納した電池。長円渦巻電極群の中心部に耐電解液性の弾性体を具備する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 リチウムを吸蔵放出する物質からなる負極と、正極と、セパレータとを長円渦巻状に巻回してなる電極群が電池ケースに収納された非水電解液二次電池において、

上記長円渦巻電極群の中心部に耐電解液性の弾性体を有することを特徴とする非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電子機器の駆動用電源もしくはメモリ保持電源あるいは、電気自動車用電池としての高エネルギー密度でかつ高い安全性を有する非水電解液二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術とその課題】 電子機器の急激なる小形軽量化に伴い、その電源である電池に対して小形で軽量かつ高エネルギー密度で、更に繰り返し充放電が可能な二次電池の開発への要求が高まっている。これら要求を満たす二次電池として、非水電解液二次電池が最も有望である。

【0003】 非水電解液二次電池の正極活物質には、二硫化チタンをはじめとしてリチウムコバルト複合酸化物、スピネル型リチウムマンガニ酸化物、五酸化バナジウムおよび三酸化モリブデンなどの種々のものが検討されている。なかでも、リチウムコバルト複合酸化物 (Li_xCoO_2) は、 $4\text{V}(\text{Li}/\text{Li}^+)$ 以上のきわめて貴な電位で充放電を行うため、正極として用いることで高い放電電圧を有する電池が実現できる。

【0004】 非水電解液二次電池の負極活物質は、金属リチウムをはじめとしてリチウムの吸蔵・放出が可能な $\text{Li}-\text{Al}$ 合金や炭素材料など種々のものが検討されているが、なかでも炭素材料は、安全性が高くかつサイクル寿命の長い電池が得られるという利点がある。

【0005】 リチウム塩には、過塩素酸リチウム、トリメタンスルホン酸リチウム、六フッ化リン酸リチウムなどが一般に用いられている。なかでも六フッ化リン酸リチウムは、安全性が高くかつ溶解させた電解液のイオン導電率が高いという理由から近年盛んに用いられるようになってきた。

【0006】 電池の形には、大きく円筒形および角形の 2 種類がある。円筒形に比べ角形はスペース効率に優れるという特徴を有するため近年その需要が高まりつつある。電極群の構造は、従来の鉛電池、ニッケル・カドミウム電池、ニッケル・水素電池などの角形電池においては、短冊状の負極板と正極板と交互に積層した構造を有していたが、非水電解液二次電池においては、電解液のイオン導電率が水溶液系に比べ約 2 桁低いために、負極と、正極と、セパレータとを長円渦巻状に巻回してなる構造が一般的である。これは、水溶液系電池と同等の放電性能を得るために電極を薄くし電極対向面積を大きく

しているためである。

【0007】 長円渦巻状電極群の巻芯の処理の方法は、巻芯を抜き取り中空部を残す方法および巻芯を挿入する方法の 2 種類が考えられる。我々は、リチウムコバルト複合酸化物 (Li_xCoO_2) 正極と、炭素材料負極と、セパレータとを長円渦巻状に巻回してなる電極群を、電池ケースに収納した電池を上記 2 種類の方法で試作した。その結果、前者の方法では電池の内部抵抗が大きくなり、後者の方法では電池の内部抵抗は低くなるものの充放電サイクルの進行にともなう電池の膨れが生じた。電池の膨れは、近年高集積化が進んでいる電子機器においては周辺部品の破壊や、電池収納ケースの破壊などを引き起こす。また、組電池においては、電池間の接続リードの切断や、リードを接続している端子の変形など様々な問題を引き起こす。

【0008】 そこで、内部抵抗が低くかつ充放電サイクルの進行にともなう電池の膨れの少ない非水電解液二次電池が求められていた。

【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明は、リチウムを吸蔵放出する物質からなる負極と、正極と、セパレータとを長円渦巻状に巻回してなる電極群を電池ケースに収納した電池において、上記長円渦巻電極群の中心部に耐電解液性の弾性体を具備することで上記問題を解決するものである。

【0010】

【作用】 正極活物質であるリチウムコバルト複合酸化物 (Li_xCoO_2) は層状構造を有するが、リチウムイオンの脱離をとともなう充電反応の進行とともに、コバルト-酸素層間が伸び、結晶が膨張することが知られている。負極に用いる炭素材料も、層状構造を有しリチウムの挿入にとともなう充電反応の進行とともに、結晶が膨張することが知られている。すなわち、これら正負極からなる発電要素は、充電反応において体積が膨張し、放電反応において収縮することとなる。

【0011】 長円渦巻状電極群の中心に巻芯を挿入した電池において、充放電サイクルの進行にともない電池に膨れが生じた原因として、活物質の膨張収縮によって膨潤した電極が内部から電池を圧迫したことが考えられる。一方、巻芯を抜き取り中空部を残した電池において内部抵抗が大きくなったのは、長円渦巻状電極の直線部が電極群の中空部内へたわみ込むことで、極間距離が増大したことが考えられる。

【0012】 本発明のように、長円渦巻電極群の中心部に耐電解液性の弾性体を具備した場合は、弾性体が電極群の中空部へのたわみを防止し、かつ充放電サイクルの進行にともなう電極の膨潤を吸収するので、従来のような弊害は起こりにくい。

【0013】

【実施例】 以下に、好適な実施例を用いて本発明を説明

する。

【0014】正極板は、リチウムコバルト複合酸化物 (Li_xCoO_2) と導電剤としてのカーボン粉末および結着剤としてのポリフッ化ビニリデンとを91:2:7の重量比で混合し、有機溶剤を用いて調製したペーストを、厚み20 μm のアルミニウム箔の両面に均一に塗布後乾燥処理したものである。

【0015】負極板は、黒鉛と結着剤としてのフッ素樹脂粉末とを91:9の重量比で混合し、有機溶剤を用いて調製したペーストを厚み18 μm の銅箔の両面に均一に塗布後乾燥処理をしたものである。

【0016】図1は本発明の実施例の縦断面図である。正極板1と負極板2とを幅22mm、厚さ25 μm のポリプロピレン微多孔膜からなるセパレータ3を介して幅33mm、厚さ1.0mmの巻軸で長円渦巻状に巻いて電極群を作製した。巻芯を引き抜いた中空部に、幅20mm、長さ30mm、厚さ2.0mmの連続気泡ポリエチレンフォーム（三和化工株式会社製、オプセルLC-300WE）を挿入後外寸6.4mm \times 22mm \times 46mmの電池ケースに挿入した。

【0017】有機電解液にはエチレンカーボネート（EC）とジメチルカーボネート（DMC）とジエチルカーボネート（DEC）とを体積比2:2:1で混合した溶媒に、1モル／リットルの6フッ化燐酸リチウムを溶解させたものを用いた。

【0018】上記の本発明の有機電解液二次電池を（A）とする。比較のために、巻芯を引き抜いた中空部

	A	ア	イ
サイクル試験前	6.4mm	6.4mm	6.4mm
サイクル試験後	6.4mm	6.4mm	7.1mm

なお、上記実施例では正極活物質としてリチウムコバルト複合酸化物を用いる場合を説明したが、二硫化チタンをはじめとして二酸化マンガン、スピネル型リチウムマンガニ酸化物 ($\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$)、五酸化バナジウムおよび三酸化モリブデンなどの種々のものを用いることができる。また、負極として炭素材料を用いたが、本発明の正極を使用するにあたり、負極活物質は基本的に限定されず従来の非水電解液二次電池に用いられている負極活物質、たとえば純リチウム、リチウム合金などを用いることができる。

【0022】さらに、リチウムイオン伝導性物質である電解液も基本的に限定されず、従来の有機電解液二次電池に用いられているものを用いることができる。たとえば、有機溶媒としては非プロトン溶媒であるエチレンカーボネートなどの環状エステル類およびテトラヒドロフラン、ジオキソランなどのエーテル類があげられ、これら単独もしくは2種以上を混合した溶媒を用いることができる。また、このような非水溶媒あるいは固体のイオン導電体に溶解される支持電解質も基本的に限定され

に連続気泡ポリエチレンフォームを挿入しないことの他は（A）と同様の構成とした比較電池を（ア）と呼び、中空部に幅20mm、長さ30mm、厚さ1.0mmのポリエチレン板を挿入した比較電池を（イ）と呼ぶ。電池は各条件について10個ずつ作製した。

【0019】これらの電池を、1kHzの交流インピーダンスにより内部抵抗を測定した結果を表1にまとめた（10個の平均値）。表1の結果から明らかなように、電極群の中心に中空部を有する比較電池（ア）は、電池の内部抵抗が大きくなることがわかる。

【0020】

【表1】

A	ア	イ
43m Ω	101m Ω	42m Ω

次に、これら電池を0.2Cの定電流で、端子電圧が4.1Vに至るまで充電、つづいて同じく0.2Cの定電流で、端子電圧が3Vに達するまで放電する充放電サイクル試験を室温下で100サイクルおこなった。放電状態で停止した後、電池の膨れの測定をおこなった。各電池のサイクル試験前後の電池中央部の厚みを表2に示す（10個平均値）。表2の結果から明かなように、比較電池（イ）では、電池厚みが増大しているのに対し、本発明電池（A）では厚みの増大が見られない。

【0021】

【表2】

	A	ア	イ
サイクル試験前	6.4mm	6.4mm	6.4mm
サイクル試験後	6.4mm	6.4mm	7.1mm

るものではない。たとえば、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 などの1種以上を用いることができる。

【0023】上記実施例では、耐電解液性の弾性体として連続気泡ポリエチレンフォームを用いる場合を説明したが、材質および弾性体の種類は特に限定されない。材質としては、ポリエチレンの他にポリプロピレンやフッ素樹脂などのプラスチック、ブチルゴムやエチレンポリレンゴムなどのゴム、ステンレス鋼や銅などの金属材料を用いることができるが、コスト面からポリエチレンなどのポリオレフィン系樹脂を用いるのが好ましい。弾性体の構造としては、連続気泡多孔体の他に閉塞気泡多孔体、スプリング、板バネなどが考えられるが、余剰電解液の保持性およびコストなどを考慮すると連続気泡多孔体が好ましいと考えられる。

【0024】

【発明の効果】上述したごとく、リチウムを吸蔵放出する物質からなる負極と、正極と、セパレータとを長円渦巻状に巻回してなる電極群を電池ケースに収納した電池において上記長円渦巻電極群の中心部に耐電解液性の弾

性体を具備することで内部抵抗が小さくかつ、充放電サイクルの進行にともなう電池の膨れが生じない非水電解液二次電池を提供することができ、その工業的価値は極めて大である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 非水電解液二次電池の縦断面図。

【符号の説明】

1 正極板

2 負極板

3 セパレータ

4 電池ケース

5 正極端子

6 ガスケット

7 電池蓋

8 スペーサー

9 連続発泡ポリエチレンフォーム

【図 1】

